



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift

(37) EP 0 548 565 B1

(10) DE 692 17 341 T 2

(51) Int. Cl. 6:
C 08 L 43/04
C 08 L 51/06

DE 692 17 341 T 2

- (21) Deutsches Aktenzeichen: 692 17 341.2
- (36) Europäisches Aktenzeichen: 92 119 978.2
- (36) Europäischer Anmeldetag: 24. 11. 92
- (37) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30. 6. 93
- (37) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 5. 2. 97
- (47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12. 6. 97

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
12.12.91 JP 328713/91

(73) Patentinhaber:
Mitsubishi Kagaku Sanshi Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN . EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragstaaten:
CH, DE, DK, FR, GB, LI, SE

(72) Erfinder:

Ohnishi, Shunichi, c/o Mitsubishi Petrochemical Co,
Yokkaichi-shi, Mie, JP; Fukuda, Takeo, c/o
Mitsubishi Yuka Ind. Prod. Corp, Inashiki-gun,
Ibaraki, JP

(54) Durch wasserhärtbare Polyolefine Wasserrohre fürwitterungsbeständige vernetzte polyolefine Wasserrohre

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 17 341 T 2

24. Feb. 1997

1

EP-Anmeldung Nr. 92 119 978.2

58 295 u1/kt

B E S C H R E I B U N G

Bereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung, die ein vernetztes Polyolefin-Rohr mit exzellenter Witterungsbeständigkeit bereitstellt, das nützlich ist zur Wasserversorgung und für Drainage-Rohrleitungen.

Hintergrund der Erfindung

Als hauptsächliche Rohrleitungen zur Verbindung von Innenraum-Heizvorrichtungsteilen mit Außenraumteilen wurden Kupferrohre verwendet. Ein Kupferrohr hat jedoch eine schlechte Lötbarkeit und das aufgebrachte Lötzinn fällt oft während des Anschließens ab. Ferner tritt Korrosion oder Rißbildung an Biegestellen während der Langzeitverwendung auf, wodurch eine ständige Gefahr der Leckbildung besteht.

Bei der gegenwärtigen Ausdehnung von Raumheizungssystemen wurde es erforderlich, eine Rohrleitung zur Verbindung eines Innenraumteiles mit einem Außenraumteil zu entwickeln, das von den oben genannten, mit Kupferrohren verbundenen, Problemen frei ist.

Eine Rohrleitung aus einem vernetzten Polyolefin hat hervorragende antikorrasive Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegen Rißbildung durch umweltbedingte Belastung, und wird als

ein vielversprechendes Rohrleitungssystem für Unterbodenheizsysteme (wie beispielsweise Heizungsrohre und Verbindungsrohre), Wasserversorgungsrohrleitungen und Heißwasserrohrleitungen angesehen.

Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyolefine schließen ein Verfahren ein, in dem ein chemisches Vernetzungsmittel verwendet wird, und ein Verfahren unter Verwendung von Elektronenstrahlen. In letzter Zeit wurde ein sogenanntes Wasservernetzungsverfahren vorgeschlagen, wie in JP-B-48-1711 offenbart (der Ausdruck "JP-B" wie er hier verwendet wird, bedeutet eine "geprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung") (entspricht US 3 646 155), und umfaßt die Propfung einer ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindung auf ein Polyolefin in Gegenwart eines Radikalerzeugers, wodurch ein Silan-modifiziertes Polyolefin (wasservernetzbares Polyolefin) erhalten wird, und Einwirkung einer wasserhaltigen Atmosphäre auf das Silan-modifizierte Polyolefin in Gegenwart eines Katalysators für die Silanol-Kondensation, wodurch die Vernetzung induziert wird. Im Vergleich zu den herkömmlichen Vernetzungstechniken unter Verwendung eines chemischen Vernetzungsmittels oder von Elektronenstrahlen hat die Wasservernetzungstechnik Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da es industrielle Vorteile aufweist, wie beispielsweise deutlich reduzierte Kosten der Ausrüstung für die Vernetzung und die relative Einfachheit der Vernetzungsoperation, und es gibt zahlreiche Studien zur Verwendung in verschiedenen Rohrleitungsbereichen. Beispielsweise sind die Details zur Erzielung wasservernetzbarer Polyolefin-Rohrleitungen beschrieben in JP-B-61-37513, JP-B-63-58090 und JP-B-1-14857.

Wenn das wasservernetzte Polyolefin-Rohr zur Verbindung einen Innenraumteiles mit einem Außenraumteil eines Raumheizungssystems verwendet wird, so wird die Außenraumrohrleitung dem Sonnenlicht ausgesetzt, während es

auf seiner Innenseite heißes Wasser von ungefähr 80°C enthält. Die Belichtung mit Sonnenlicht für einen langen Zeitraum würde Risse durch Photozersetzung hervorrufen, wodurch Lecks erzeugt werden. Um dies zu vermeiden, wird die Außenraumleitung üblicherweise mit einer Abdeckung geschützt oder zum Schutz vor Sonnenlicht eingewickelt. Da es schwierig ist, eine Abdeckung an das Rohrende, das an dem Außenraumteil angeschlossen ist, anzupassen, ist dieses Teil des Rohres üblicherweise durch Klebeband geschützt. Dieses Klebeband neigt jedoch dazu, mit der Zeit abzuschälen oder selber der Photozersetzung zu unterliegen, und als Ergebnis wird das Rohrende belichtet und der Photozersetzung ausgesetzt, und es entstehen letztendlich Lecks.

Unter Berücksichtigung des obigen Problems richteten sich die neuesten Studien auf die Austattung von wasservernetzten Polyolefin-Rohrleitungen selber mit Witterungsbeständigkeit. Ein üblicherweise angewandtes Mittel zur Erzeugung von Witterungsbeständigkeit bei Polyolefin-Rohrleitungen ist die interne Zugabe eines Photostabilisators oder eines UV-Absorbers zu einem Polyolefin. Diese Additive haben jedoch ein relativ geringes Molekulargewicht und gehen daher leicht durch Verdampfen oder Auswaschen mit fließendem Wasser verloren, wodurch eine ausreichende Witterungsbeständigkeit für einen ausgedehnten Zeitraum nicht erhalten werden kann.

EP-A-0063544 offenbart α -Olefin-Copolymere, die sterisch gehinderte Amino-Seitengruppen enthalten. Diese Copolymeren werden als nützliche Licht- und Wärmestabilisatoren für organische Materialien beschrieben.

EP-A-052076 offenbart eine Olefin-Polymerzusammensetzung mit einer verbesserten Zersetzungsbeständigkeit in Gegenwart von chloriertem oder nicht-chloriertem Wasser und einer verbesserten Temperaturbeständigkeit im Bereich von von 0 bis

110°C, bestehend aus einer Mischung aus (a) einem isotaktischen α-Olefin-Polymer, (b) einem gehinderten-Amin-UV-Stabilisator, (c) einem gehinderten phenolischen Thermostabilisator und wahlweise (d) einem Keimbildungsmittel, (e) einem Pigment und/oder (f) einem Füllstoff.

Zusammenfassung der Erfindung

Ein erfindungsgemäßer Gegenstand ist die Bereitstellung einer wasservernetzbaren Polyolefin-Rohrleitung, die vernetzte Polyolefin-Rohre bereitstellt, die in der Lage sind, eine Witterungsbeständigkeit für einen verlängerten Zeitraum zu behalten.

Als Ergebnis extensiver Untersuchungen haben die hiesigen Erfinder herausgefunden, daß der obige erfindungsgemäße Gegenstand erzielt werden kann durch Zugabe eines Ethylen-Copolymers, das Ethylen und eine spezifische Vinyl-Verbindung mit einem gehinderten Amin umfaßt, zu einem wasservernetzbaren Polyolefin. Die vorliegende Erfindung wurde auf Grundlage dieses Befundes erhalten.

Der erfindungsgemäße Gegenstand ist eine wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 6.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das wasservernetzbare Polyolefin als Komponente (A) ist ein Silan-modifiziertes Polyolefin, das beispielsweise erhalten werden kann durch Aufpfropfen einer ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindung auf ein Polyolefin in Gegenwart eines Radikalerzeugers, und das vernetzt werden kann durch

Einwirkung einer wasserhaltigen Atmosphäre in Gegenwart eines Katalysators für die Silanol-Kondensation.

Das der Silan-Modifizierung zu unterziehende Polyolefin schließt Polyethylen, Polypropylen, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ein Ethylen-Propylen-Copolymergummi, eine Ethylen-Propylen-Dien-tertpolymergummi und chloriertes Polyethylen ein.

Der für die Silan-Modifizierung zu verwendende Radikalerzeuger schließt diejenigen ein, die in der Lage sind, freie Radikalplätze in dem Polyolefin unter Ppropfbedingungen zu erzeugen und der eine Halbzeitlebensdauer von weniger als 6 min bei der Ppropftemperatur besitzt und alle Verbindungen, die als Radikalerzeuger in den zuvor genannten Publikationen (z.B. JP-B-48-1711) offenbart sind. Typische Radikalerzeuger schließen organische Peroxide, z.B. Dicumylperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylperoxyoctat und Benzoylperoxid, und Azo-Verbindungen, z.B. Azobisisobutyronitril und Methylazobisbutyrat ein. Der Radikalerzeuger wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,01 bis 2 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen an Polyolefin verwendet.

Die ethylenisch ungesättigte Silan-Verbindung, die für die Silan-Modifizierung verwendet werden kann, schließt Verbindungen der Formel $RSiR'^nY_3-n$ ein, worin R eine ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoff-Gruppe oder eine Kohlenwasserstoffoxy-Gruppe repräsentiert, R' ist ein aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoff-Gruppe, Y ist eine hydrolysierbare organische Gruppe und n repräsentiert 0, 1 oder 2. Genauer ist R eine Vinyl-Gruppe, eine Allyl-Gruppe, eine Isopropenyl-Gruppe, eine Butenyl-Gruppe, eine Cyclohexenyl-Gruppe oder eine γ -(Meth)acryloyloxypropyl-

Gruppe, R' ist eine Methyl-Gruppe, eine Ethyl-Gruppe, eine Propyl-Gruppe, eine Decyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe, Y ist eine Methoxy-Gruppe, eine Ethoxy-Gruppe, eine Formyloxy-Gruppe, eine Acetoxy-Gruppe, eine Propionyloxy-Gruppe, eine Alkylamino-Gruppe oder eine Arylamino-Gruppe. Von diesen Verbindungen bevorzugt sind diejenigen der Formel:

$\text{CH}_2=\text{CHSi(OA)}_3$, worin A eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen repräsentiert. Spezifische Beispiele für derartige bevorzugte Silan-Verbindungen sind Vinyltrialkoxysilan-Verbindungen, z.B. Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan.

Die ethylenisch ungesättigte Silan-Verbindung wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen an Polyolefin verwendet.

Die Silan-Modifizierung kann durchgeführt werden durch Aufpfpfen der oben genannten Silan-Verbindung auf ein Polyolefin wie oben beschrieben. Silan-modifizierte Polyolefine können auch als Copolymeren von Ethylen und der oben genannten Silan-Verbindung erhalten werden, wie in JP-B-62-23777 beschrieben (entspricht US 4 413 066).

Das Silan-modifizierte Polyolefin wird durch herkömmliche Formungstechniken zu einer Rohrleitung geformt, üblicherweise durch Extrusion. Die resultierende Rohrleitung wird dann vernetzt durch Einwirkung einer wasserhaltigen Atmosphäre in Gegenwart eines Katalysators für die Silanol-Kondensation.

Verwendet werden kann ein beliebiger Katalysator zur Beschleunigung der Dehydratisierungskondensation unter Silanol-Gruppen. Es können alle Verbindungen verwendet werden, die in den zuvor genannten Publikationen offenbart sind, z.B. in JP-B-48-1711. Typische Beispiele für die

Silanol-Kondensationskatalysatoren sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat, Zinnacetat, Cobaltnaphthenat, Ethylamin und Dibutylamin.

Der Silanol-Kondensationskatalysator wird üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,03 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen des Silan-modifizierten Polyolefins verwendet.

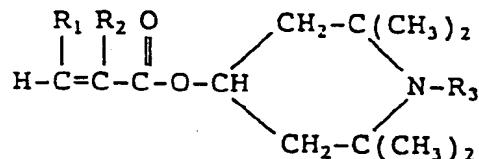
Der Silanol-Kondensationskatalysator wird üblicherweise in dispergierter Form in einem Silan-modifizierten Polyolefin vor der Formgebung verwendet. Es kann ebenso in Form einer Lösung oder Dispersion verwendet werden, mit der eine geformte Silan-modifizierte Polyolefin-Rohrleitung beschichtet oder imprägniert wird.

Die Einwirkung einer Wasseratmosphäre wird bewirkt durch Kontaktieren der Silan-modifizierten Polyolefin-Rohrleitung mit Wasser in entweder flüssiger oder gasförmiger Form bei Zimmertemperatur bis ungefähr 200°C, üblicherweise Raumtemperatur bis ungefähr 100°C, für ungefähr 10 s bis ungefähr 1 Woche, üblicherweise 1 min bis 1 Tag.

Unter dem Gesichtspunkt der Wärmebeständigkeit, mechanischen Festigkeit und Beständigkeit gegenüber Rißbildung unter Umweltbelastung ist es bevorzugt, die Silan-modifizierte Polyolefin-Rohrleitung so zu vernetzen, daß sie eine Gelfraktion von mindestens 30 %, insbesondere mindestens 40 % aufweist.

Das Ethylen-Copolymer als Komponente (B), das eine Ethylen-Einheit und eine gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindungseinheit umfaßt, und eine Schmelzflußrate (im folgenden als MFR abgekürzt) von 0,1 bis 200 g/10 min besitzt, ist vorzugsweise ein Copolymer, umfassend (a) eine

Ethylen-Einheit und (b) eine Einheit, die von einer Vinyl-Verbindung abgeleitet ist, die durch die folgende Formel repräsentiert wird:



worin R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe repräsentieren, und R_3 repräsentiert ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, worin das Verhältnis der Einheit (b) zu der Summe der Einheiten (a) und (b) weniger als 1 Mol.-% beträgt, und das Verhältnis isolierter Einheiten (b) zu der Gesamtheit der Einheiten (b) ist 83 % oder mehr.

Die Vinyl-Verbindungen der obigen Formel sind bekannt und können beispielsweise durch Verfahren hergestellt werden, wie sie in JP-B-47-8539 und JP-A-48-65180 offenbart sind (der Ausdruck "JP-A", wie er hier verwendet wird, bedeutet eine ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung). Typische Beispiele für die Vinyl-Verbindungen der obigen Formel sind im folgenden angegeben.

4-Acryloyloxy-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Acryloyloxy-1,2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
4-Acryloyloxy-1-ethyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Acryloyloxy-1-propyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Acryloyloxy-1-butyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Methacryloyloxy-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin.

4-Methacryloyloxy-1-ethyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Methacryloyloxy-1-buty1-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin,
4-Crotonoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
4-Crotonoyl-1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

Das wichtigste Merkmal des oben beschriebenen bevorzugten Ethylen-Copolymers besteht darin, daß die Einheit (b) in isolierter Form ein einem Verhältnis von mindestens 83 % auf Basis der gesamten Einheiten (b) vorhanden sein sollte. Wenn das Verhältnis kleiner ist als 83 %, so kann das Charakteristikum des Copolymers, daß eine hohe photostabilisierende Wirkung erzeugt werden kann, für den geringen Gehalt der Einheit (b) nicht vollständig erreicht. Der Ausdruck "isolierte Einheit (b)" oder "Einheit (b) in isolierter Form", wie er hier verwendet wird, bedeutet eine Einheit (b), die vorliegt, ohne mit einer anderen Einheit (b) in der Copolymer-Hauptkette verbunden zu sein.

Das Vorliegen einer solchen isolierten Einheit (b) in der Polymer-Hauptkette kann ermittelt werden durch ^{13}C -NMR-Analyse nach einem bekannten Verfahren, wie beispielsweise beschrieben in KIKI BUNSEKI NO TEBIKI (1), Seiten 53 - 56, Kagaku Dojin (1986), beispielsweise unter Verwendung eines Spektrometers "JNM-GSX 270", hergestellt von Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd. Es werden berichtete chemische Verschiebungen von Polyethylacrylat (siehe KOBUNSHI BUNSEKI Handbook, S. 969, Asakura Shoten (1985)) und einem Ethylen-Hydroxyethylacrylat-Copolymer (siehe Eur. Poly. J., Band 25, Nr. 4, Seiten 411 - 418 (1989)) verwendet. Der Peak bei 32,9 ppm (gegenüber einem TMS-Standard) wird der Methyl-Gruppe in der α -Position bezüglich dem Verzweigungspunkt einer isolierten Vinyl-Monomereinheit (b) zugeordnet, und derjenige bei 35,7 ppm wird der Methyl-Gruppe zwischen zwei verbindenden Vinyl-Monomereinheiten (b) zugeordnet. Das Verhältnis der isolierten Einheit (b) zu der Gesamtheit der

Einheit (b) in dem Copolymer kann dann erhalten werden aus diesen beiden Signalen nach folgender Gleichung:

Verhältnis der isolierten

$$\text{Einheit (b)} = \frac{\text{Signalfläche bei } 32,9 \text{ ppm}}{\text{Signalfläche bei } 32,9 \text{ ppm} + \text{Signalfläche bei } 35,7 \text{ ppm}}$$

Das Ethylen-Copolymer (B) sollte eine MFR im Bereich von 0,1 bis 200 g/10 min, gemessen gemäß JIS K6760, aufweisen. Eine bevorzugte MFR ist von 0,5 bis 20 g/10 min und weiter bevorzugt von 1 bis 5 g/10 min. Ist die MFR geringer als 0,1 g/10 min so besitzt das Copolymer eine schlechte Kompatibilität mit einem Polyolefin und ruft bei der Vermischung damit eine Verschlechterung des Erscheinungsbildes der Rohrleitung hervor, wie beispielsweise eine Oberflächenrauhigkeit oder -körnigkeit. Werden die 200 g/10 min überschreitet, so tritt Ausblutung oder Ausblühung (blooming) auf, und bei der Vermischung bei einem Polyolefin wird ein Verringerung der Festigkeit der Mischung hervorgerufen.

Der Gehalt an der Vinyl-Verbindungseinheit (b) mit einem gehinderten Amin in seiner Seitenkette in dem oben genannten bevorzugten Ethylen-Copolymer ist weniger als 1 Mol.-%, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,85 Mol.-% und weiter bevorzugt von 0,001 bis 0,55 Mol.-% auf Basis der Summe der Ethylen-Einheit (a) und der Vinyl-Verbindungseinheit (b). Der Gehalt der Einheit (b) in dem Copolymer wird bestimmt durch bekannte Stickstoffanalyse.

Da die gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindung eine exzellente photostabilisierende Wirkung besitzt, kann eine ausreichende photostabilisierende Wirkung mit einem so geringen Gehalt von 0,0005 Mol.-% auf Basis der gesamten

Einheit (a) + (b) erzielt werden. Der obere Grenzwert für die gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindung in dem Copolymer ist weniger als 1 Mol.-%. Die Verwendung eines Ethylen-Copolymers mit einem höheren Vinyl-Verbindungsgehalt hat keine Wirkung außer schlechter Wirtschaftlichkeit.

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung des Ethylen-Copolymers hat das Ethylen-Copolymer vorzugsweise einen Q-Wert, das Verhältnis des Gewichts-Durchschnittsmolekulargewichts (M_w) zu dem Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht (M_n) (M_w/M_n) von 3 bis 120, insbesondere von 5 bis 20, wie er aus einer Eichkurve bestimmt wird, die mit einer Polystyrolmonodispersion mittels Gelpermeationschromatographie hergestellt wird.

Das Ethylen-Copolymer, das Ethylen und die gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindung umfaßt, kann hergestellt werden durch Hochdruckradikal-Copolymerisation. Bezüglich der Details sei auf die japanische Patentanmeldung Nr. 192970/90 (entspricht JP-A-4-80215).

Der Gehalt an Vinyl-Verbindungseinheit (b) in der Harzzusammensetzung, die die Komponente (A) und Komponente (B) umfaßt, ist von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%. Ist er weniger als 0,05 Gew.-%, so ist der Effekt der Verbesserung der Witterungsbeständigkeit unwesentlich. Der Effekt erreicht bei einem Vinyl-Verbindungseinheitsgehalt von mehr als 5 Gew.-% die Sättigung.

Das Ethylen-Copolymer wird dem Polyolefin in einer solchen Menge inkorporiert, daß die Vinyl-Verbindungseinheit einen Gehalt im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% auf Basis der Harzzusammensetzung ausmacht. Das Ethylen-Copolymer kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Durchführung der Wasser-

Vernetzung zugegeben werden. Beispielsweise kann es zu einem Polyolefin vor der Silan-Modifizierung, während Silan-Modifizierung oder nach der Silan-Modifizierung zugegeben werden. Das Mischen des Polyolefins mit dem Ethylen-Copolymer kann durchgeführt werden mittels Schmelzkneden bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polyolefins in beispielsweise einem Extruder oder einem Banbury-Mischer.

Falls gewünscht, kann die wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung der vorliegenden Erfindung Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Antioxidantien, Antistatikmittel, UV-Absorber, Gleitmittel und anorganische Füllstoffe.

Die folgende Erfindung wird im folgenden detaillierter unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben, jedoch sollten diese so verstanden werden, daß die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt ist. Alle Angaben für Anteile, Prozent und Verhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

Zu 100 Teilen von jeweils Polyolefin oder gemischtem Polyolefin, wie in Tabelle 1 unten angegeben, wurden 2 Teile Vinyltrimethoxysilan und 0,2 Teile Dicumylperoxid hinzugegeben und die Mischung in einem Henschel-Mischer vermischt. Jede der resultierenden Mischungen wurde in einem Extruder ($L/D=24$) bei 200°C für eine durchschnittliche Retentionszeit von 2 min geknetet und zu Pellets geformt.

Zu dem resultierenden Silan-modifizierten Polyolefin wurde ein Ethylen-Copolymer gegeben, das wie folgt hergestellt wurde, sowie eine Muttermischung, die 1 Teil Dibutylzinndilaurat in einem Gewichtsverhältnis von 20:1

enthielt, so daß die resultierende Harzmischung die in Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung hatte, und die Mischung wurde in einem Extruder (Durchmesser: 40 mm, L/D=24) bei 200°C geknetet und in Form eines Rohres mit einem Außendurchmesser von 13 mm und einer Dicke von 2,0 mm, wie in JIS K6769 spezifiziert, extrudiert. Das Rohr wurde bei 98°C für 24 h in heißes Wasser eingetaucht, wodurch ein vernetztes Rohr erhalten wurde. Die Gel-Fraktion des vernetzten Rohres ist in Tabelle 1 angegeben.

Die Witterungsbeständigkeit des resultierenden Rohres wurde wie folgt bestimmt:

Eine JIS Nr. 3 Hantelprobe wurde aus dem Rohr ausgestanzt. Nach beschleunigter Verwitterung in einem Sonnenschein-Verwitterungsgerät (black panel Temperatur: 63°C, JIS B7753) wurde die Probe einem Zugfestigkeitstest zur Messung der Bruchlängung unterzogen. Die Witterungsgerät-Belichtungszeit, bei der die prozentuale Retention der Bruchlängung nach Belichtung auf 50 % abnahm, wurde als Lebensdauer bezüglich der Verwitterung angesehen. Die Bruchlängung und Retension der Bruchlängung wurden nach den folgenden Gleichungen erhalten:

Bruchlängung (%) = [Abstand zwischen Eichmarken (mm)
bei Bruch - Abstand zwischen
Eichmarken (mm) vor dem
Dehnungstest]/Abstand zwischen
Eichmarken (mm) vor dem
Zugfestigkeitstest x 100.

Retention der Bruch- = Bruchlängung nach Belichtung/
längung (%) Bruchlängung vor der Belichtung
x 100.

Herstellung von Ethylen-Copolymer

Ethylen, 4-Acryloyloxy-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin, aufgelöst in Ethylacetat, und als Katalysator t-Butylperoxypivalat, aufgelöst in n-Hexan, wurden kontinuierlich in einen kontinuierlichen Rührautoklaven-Reaktor eingeführt, und die Copolymerisation bei einer Temperatur von 200°C und einem Druck von 2000 kg/cm² durchgeführt. Das resultierende Copolymer besaß eine MFR von 2,7 g/10 min und einen Gehalt an Vinyl-Verbindungseinheiten (4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) von 5,0 %. Das Verhältnis von isolierten Vinyl-Verbindungseinheiten zu den gesamten Vinyl-Verbindungseinheiten war 85 %, wie durch ¹³C-NMR-Analyse bestimmt wurde.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

Ein vernetztes Polyolefinrohr wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 oder Beispiel 4 hergestellt, mit dem Unterschied, daß ein wie folgt hergestelltes Ethylen-Copolymer verwendet wurde. Die Gel-Fraktion und die Ergebnisse des Verwitterungstestes sind in Tabelle 1 angegeben.

Herstellung des Ethylen-Copolymers

10 l wasserfreies reines Toluol wurden in einen 50 l-Rührautoklaven-Reaktor eingeführt. Unter Röhren des Toluols in einer reinen Ethylenatmosphäre wurde eine Lösung von 2,1 kg 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 20 g α,α' -Azobisisobutyronitril in 25 l extrem reinem Toluol über einen Zeitraum von 110 min zugeführt, wodurch der Innendruck auf 250 kg/cm² angehoben und die Copolymerisation durchgeführt wurde. Nach Erreichen dieses Druckes wurde die Reaktion für einen zusätzlichen Zeitraum von 70 min unter

Rühren der Mischung bei 110°C fortgeführt. Der Druck wurde abgelassen, Stickstoff eingeführt und die Temperatur auf Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre abgesenkt und die Mischung dann in 800 l Methanol gegossen, gefolgt von Filtration, Waschen und Trocknen, wodurch das hergestellte Copolymer erhalten wurde. Das resultierende Copolymer besaß eine MFR von 300 g/10 min oder mehr, ein Zahlendurchschnittsmolekulargewicht von 4500 und einen 4-Acryloyloxy-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-Einheitsgehalt von 5,0 %. Das Verhältnis von isolierten Vinyl-Verbindungseinheiten zur Gesamtheit an Vinyl-Verbindungseinheiten war 76 %, wie durch ^{13}C -NMR-Analyse bestimmt wurde.

Vergleichsbeispiele 5 und 6

Ein vernetztes Polyolefinrohr wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 oder Beispiel 4 hergestellt, mit dem Unterschied, daß das Ethylen-Copolymer durch einen kommerziell erhältlichen gehinderten Amin-Typ-Photostabilisator ersetzt wurde. Die Gelfaktion und die Ergebnisse des Witterungstestes sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung (Teile):	Beispiel Nr.						Vergleichsbeispiel Nr.					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LLDPE1)	100	100	100	100	80	80	100	100	100	100	100	
PP2)				100					100	100	100	100
EVA3)					20							
EPR4)						20						
Vinyltrimethoxysilan	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Dicumylperoxid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ethylen-Copolymer5)	6	2	20	6	6	6	0,6	0,6				
(Vinyl-Verbindungs- einheitsgehalt)	(0,3)	(0,1)	(1,0)	(0,3)	(0,3)	(0,3)	(0,03)	(0,03)				
Ethylen-Copolymer6) (Vinyl-Verbindungs- einheitsgehalt)									(0,3)	(0,3)		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel Nr.						Vergleichsbeispiel Nr.				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Gehinderter Amin Typ Photostabilisator7)											0,3
Dibutylzinn-dilaurat	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Eigenschaften:											
Gelfaktion (Gew.-%)	72	73	70	61	80	75	73	85	72	63	69
Witterungsbeständigkeit (h)	12000	6700	23200	9500	10500	9800	2300	1350	6200	3100	2150
											1200

Anmerkungen:

- 1): Lineares niederdichtes Polyethylen; Dichte: 0,93 g/cm³; MFR: 3 g/10 min.
- 2): Polypropylen; Dichte: 0,90 g/cm³; MFR: 1,5 g/10 min.
- 3): Ethylen-Vinylacetat-Copolymer; Vinylacetat-Gehalt: 10 Gew.-%; Dichte: 0,93 g/cm³; MFR: 2 g/10 min.
- 4): Ethylen-Propyl-Copolymerkautschuk; Propylen-Gehalt: 26 Gew.-%; Dichte: 0,86 g/cm³; Mooney Viskosität (ML₁₊₄, 100°C): 24.
- 5): Vinyl-Verbindungseinheitsgehalt: 0,7 Mol.-%; isoliertes Vinyl-Verbindungsverhältnis: 85 %; Dichte: 0,93 g/cm³; MFR: 2,7 g/10 min.
- 6): Vinyl-Verbindungseinheitsgehalt: 0,7 Mol.-%; isoliertes Vinyl-Verbindungsverhältnis: 76 %; Dichte: 0,93 g/cm³; MFR: 300 g/10 min oder mehr; Mn: 4500.
- 7): Dimethylsuccinat-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-Polykondensat; Molekulargewicht: 3100 - 4000.

Wie oben beschrieben und gezeigt, stellt die erfundungsgemäße wasservernetzbare Rohrleitung, die aus der Harzzusammensetzung, die ein wasservernetzbares Polyolefin und eine Ethylen-Copolymer, das Ethylen und eine gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindung umfaßt, umfaßt, erhalten wird, ein vernetztes Polyolefinrohr bereit, das hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit demjenigen, daß aus einer wasservernetzbaren Polyolefin-Rohrleitung, die einen

herkömmlichen Photostabilisator enthält, erhalten wird,
überlegen ist.

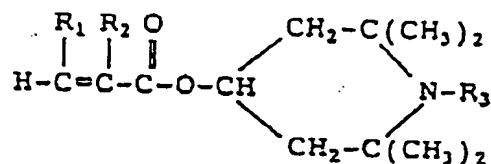
Während die Erfindung detailliert und unter Bezugnahme auf spezifische Beispiele beschrieben wurde, ist es dem Fachmann offensichtlich, daß verschiedene Veränderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne von deren Geist und Umfang abzuweichen.

EP-Anmeldung Nr. 92 119 978.2

58 295 u1/kt

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung, die erhältlich ist durch Formung einer Harzzusammensetzung, die (A) ein wasservernetzbares Polyolefin und (B) ein Ethylen-Copolymer, das eine Ethylen-Einheit und eine gehinderte aminhaltige Vinyl-Verbindungseinheit umfaßt, und eine Schmelzflußrate von 0,1 bis 200 g/10 min aufweist, umfaßt, worin die Vinyl-Verbindungseinheit in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% auf Basis der Harzzusammensetzung vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Copolymer (B) eine Copolymer ist, das folgendes umfaßt: (a) eine Ethylen-Einheit und (b) eine Einheit, die abgeleitet ist von einer Vinyl-Verbindung der Formel



worin R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe repräsentieren, und R_3 repräsentiert ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, worin das Verhältnis der Einheit (b) zu der Summe der Einheiten (a) und (b) weniger als 1 Mol.-% beträgt und das Verhältnis der isolierten

Einheit (b) zu den gesamten Einheiten (b) ist 83 % oder mehr.

2. Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß Anspruch 1, worin das wasservernetzbare Polyolefin (A) ein Silan-modifiziertes Polyolefin ist, das erhalten wird durch Aufpropfung von Vinyltrialkoxysilan auf Polyethylen.
3. Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das Ethylen-Copolymer (B) eine Schmelzflußrate von 0,5 bis 20 g/10 min aufweist.
4. Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Vinyl-Verbindungseinheit in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-% auf Basis der Harzzusammensetzung vorhanden ist.
5. Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der Einheit (b) zu der Summe der Einheiten (a) und (b) 0,0005 bis 0,85 Mol.-% beträgt.
6. Wasservernetzbare Polyolefin-Rohrleitung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Vinyl-Verbindung 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ist.